

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14829

研究課題名(和文) 触媒調製技術の応用による希少元素フリー磁石材料の創製

研究課題名(英文) Synthesis of non-precious magnets using a catalyst preparation method

研究代表者

小嶋 隆幸 (Kojima, Takayuki)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：10732183

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：強力な永久磁石にはレアアースなどの希少元素が使用されており、安価でありきたりな元素による高性能磁石の開発が求められている。L10型FeNi規則合金および γ' 型Fe₁₆N₂化合物はその候補材料であるが、作製が難しいという問題がある。そこで本研究では、ポーラス触媒の調製に用いられるリーチング(脱合金化)という技術を応用し、これらの作製を目指した。L10-FeNiについては、L10相の形成が確認されず、磁気特性も悪かった。不純物の残留や粒径が小さすぎたことが原因と考えられる。 γ' -Fe₁₆N₂については、目的の化合物が得られ、比較的良好な磁気特性が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、希少元素フリーの磁石材料の候補であるL10型FeNi規則合金および γ' 型Fe₁₆N₂化合物の創製を目指したものである。L10-FeNiでは優れた試料は得られなかったが γ' -Fe₁₆N₂では比較的良好な試料が得られた。リーチングという異分野の技法を応用した独創的な研究であるため、他の研究者が本研究成果を知ることにより、本研究をさらに発展させようとする取り組みや、他の研究に本成果を応用して新しい成果を創出することが期待できる。それらは磁石に関する産業の発展だけでなく、材料科学に関する全ての産業および学術界の発展につながっていく。

研究成果の概要(英文)：Development of strong magnets consisting of non-precious elements is desired because strong magnets usually contain precious elements like rare-earths. L10-type ordered FeNi alloys and γ' phase of Fe₁₆N₂ compound are candidates for such magnets, but difficult to be synthesized. In this study, I have tried to prepare these materials using leaching which is used for preparation of porous catalysts. The formation of L10-FeNi was not confirmed. Good magnetic properties were not obtained. These results were considered due to a residual impurity and an excessively small particle size. γ' -Fe₁₆N₂ were obtained, showing relatively good magnetic properties.

研究分野：触媒、磁性材料

キーワード：磁石 リーチング 脱合金化 触媒 希少元素代替

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在用いられている永久磁石は、性能重視の用途ではネオジム磁石、コスト重視の用途では安価なフェライト磁石となっており、これらが市場の殆どを占めている。しかしながら、両者の性能差が大きい(表 1)、中間的性能を有する低コスト磁石が登場すれば、その市場価値は高いと言われている[1,2]。磁石の性能指数 $(BH)_{max}$ は残留磁化 (M_r) および保磁力 (H_c) に依存するが、これらは飽和磁化 (M_s) および磁気異方性 (K) が大きな物質の材料組織を適切に制御することにより初めて発現する。したがって、 M_s と K が大きく安価な元素で構成される $L1_0$ 型 FeNi 規則合金および $Fe_{16}N_2$ が新規磁石材料として注目されている。 H_c の理想値 $(=2K/M_s)$ とその1/4の値(実用的な限界値と言われる[2])から、 $(BH)_{max}$ の理想値と実用限界値を計算し、表 1 に示した。ネオジム磁石には及ばないが、フェライト磁石よりは圧倒的に高性能であり、ミドルクラスの低コスト磁石として研究開発する価値は高い。

[1] J.M.D. Coey, *Scripta Mater.* **67** (2012) 524.

[2] 宝野和博, 広澤哲, まぐね **7** (2012) 290.

表 1. 磁石材料の特性と研究開始当初に概算した原料価格。

	M_s [Wb/m ²]	K [MJ/m ³]	$(BH)_{max}$ 理想値 [kJ/m ³]	$(BH)_{max}$ 実用限界 [kJ/m ³]	価格 [\$/kg]
Nd ₂ Fe ₁₄ B (ネオジム)	1.6	4.6	510	510	17
L1 ₀ -FeNi	1.6	1.3	510	440	5
Fe ₁₆ N ₂	2.4	1.0	1140	450	1
BaFe ₁₂ O ₁₉ (フェライト)	0.5	0.3	45	45	1

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では $L1_0$ 型 FeNi と $Fe_{16}N_2$ の創製を目指した。しかしながら、これらの材料は作製が困難である。 $L1_0$ -FeNi は、その規則-不規則転移温度の 320 °C 以下でなければ作製できないが、この温度領域では原子拡散が非常に遅いため、単なる熱処理では $L1_0$ 型構造に規則化せず、大きな K (ひいては H_c)が発現しない。 $Fe_{16}N_2$ は準安定相であり 200 °C 程度で熱分解するため、 $L1_0$ -FeNi と同様に熱処理による作製が困難である。そこで、リーチング(leaching)または脱合金化(dealloying)という触媒調製技術の応用を着想した。

リーチング(leaching)とは、母合金を酸やアルカリ溶液に浸し特定の元素を選択的に溶出することにより、高表面積のポーラス組織を得る方法であり、触媒分野では古くから知られている。条件によって、数 nm~数十 nm の一次粒子が集合した数 nm~数 μm 幅のポーラス組織が得られる。このような高表面積・高粒界密度の FeNi 合金を作製して熱処理すれば、体拡散よりも遙かに高速な表面拡散と粒界拡散によって $L1_0$ 構造へ規則化できると考えた。実際、Fe-Ni 系でも粒界拡散ならば 300 °C でも十分な拡散が起こることが示唆されている[3]。 $Fe_{16}N_2$ は良質な試料が長年得られなかったが、最近になり、主に粒径 100 nm 以下の Fe 微粒子をアンモニアにより低温窒化する方法で単相が得られるようになってきた[4]。リーチング後の金属は、触媒に利用されるように化学的に非常に活性であるため、リーチング Fe をアンモニア雰囲気中で低温熱処理すれば容易に窒化し、微粒子の場合と同様に $Fe_{16}N_2$ を作製可能と考えた。

[3] J. Liu, K. Barmak, *J. Vac. Sci. Tech. A* **33** (2015) 021510.

[4] T. Ogawa *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* **6** (2013) 073007.

3. 研究の方法

高純度金属原料片をアーク溶解法により溶解混合し、 Al_9FeNi および Al_3Fe_2 金属間化合物のインゴットを作製した。これらをアルミナ乳鉢・乳棒により粉碎し、ステンレスふるいを用いて整粒した。<20 μm の粉末について X 線回折(XRD)測定を行い、単相の金属間化合物試料が得られていることを確認した。20-125 μm の粉末をアルカリ水溶液に投入し、Al を選択的に溶出した。リーチング終了時は、同一溶液で 5 回以上置換洗浄して含 Al イオンを除去し、中性になるまで水で 5 回以上置換洗浄し、大気中に取り出して一晩自然乾燥した。アルカリ水溶液には主に NaOH を使い、KOH 溶液も試した。Ar ガスバブリングにより溶液中の溶存酸素を除去し、試料の酸化を最小限に抑えた。また、溶液濃度、リーチング時の溶液温度、リーチング時間などの条件を変えた実験を行い、それらの影響を調べた。リーチング後の相は XRD により評価し、 N_2 ガス吸脱着等温線を測定し Brunauer-Emmett-Teller (BET)法により表面積を見積もった。合金組成は誘導結合プラズマ発光分光(ICP-AES)により見積もった。また、ポーラス組織を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

リーチング後の粉末試料を熱処理した後に磁化測定を行うが、高表面積粉末のため表面酸化の影響が大きい。そこで、図 1 のような小型管状炉を構築し、試料を大気に曝すことなくグローブボックスに導入して磁化測定用試料を調製した。内径 4 mm、外径 6 mm (1/4 インチ)、長さ 270 mm の石英管の中心に窪みを作り、そこにシリカウールを詰めた上に、粉末試料(50 mg)を充填した。両端に Swagelok 製のニードルバルブをテフロン製フェルールを介して接続し、SUS 製ガスラインと接続した。試料充填部近傍を開閉式電気炉(アサヒ理化製)で覆い、加熱を行った。ガスの逆流を防ぐため、下流のニードルバルブの開きは最小限にし、上流のバルブの

開きは下流よりも少しだけ広くした。熱処理後は He または N₂ 不活性ガスフロー下でバルブを閉じ、ガスラインとの接続部を取り外し、試料が充填された石英管をバルブごとグローブボックス(O₂ < 10 ppm)に導入した。グローブボックス内で振動試料型磁力計(VSM)のホルダに試料を充填し、低粘土エポキシ樹脂で満たして完全に硬化後、大気中に取り出して VSM による磁化曲線測定を行った。その他の XRD や SEM などの測定には、グローブボックスの準備室チャンバー内に少しずつ大気を導入して徐酸化させた試料を用いた。

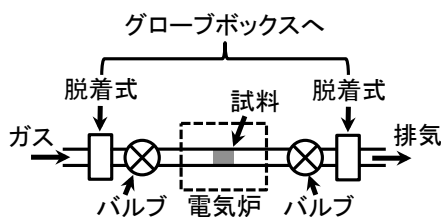


図 1. 作製した小型管状熱処理炉の模式図。

リーチング後の FeNi 試料は H₂ ガスフロー下(純度: 99.99%、流速: 50 cm³ min⁻¹)で 5 h の還元熱処理を行った。温度を変えて熱処理を行い、その影響を調べた。リーチング後の Fe 試料は H₂ ガスフロー下で 1 h 熱処理して表面酸化膜を除去した後、アンモニアガスフロー下(純度: 99.999%、流速: 40 cm³ min⁻¹)で熱処理して窒化させた。還元温度、窒化温度、窒化時間などを変えて処理を行い、それらの影響を調べた。

4. 研究成果

(1) Ar バブリングをしない場合、リーチング後の相は主に酸化物となるが、バブリングにより主相が金属相となった。Al₉FeNi のリーチング後には多くの場合 10 at%前後の Al が残留してしまった。残留 Al 濃度は、NaOH 濃度やリーチング時間(2 h 以上の場合)、粉末粒径には殆ど依存しなかった。マグネティックスターラーを用いてリーチング中に攪拌すると残留 Al を低減できたが、スターラーにより粉末が微粉碎されて乾燥時に酸化し過ぎるようになってしまったため、基本的に攪拌はしないことにした。溶液を NaOH から KOH に変えても殆ど変化は無かった。前駆体合金を Al₅FeNi にした場合はより多くの Al が残存した。Al₅FeNi が単相でなかったことは原因の一つと考えられる。リーチング温度を高くするほど残存 Al を低減できたが、高過ぎると Fe の溶出も顕著になってしまった。NaOH 濃度を 5%まで小さくすると、沸点の 102 °C でリーチングしても Fe が溶出せずに残存 Al を 6.4 at%まで低減できたが、鉄酸化物と Fe-Ni 合金相の 2 相に分かれた状態となり、水素還元熱処理後の状態が bcc-Fe と Fe-Ni 相の 2 相共存になってしまった。以上のリーチング条件の検討結果を大雑把に表 2 にまとめた。所特性のバランスを考慮して、Ar バブリング有り、攪拌無し、20 wt% NaOH 溶液、70 °C、2 h という条件を採用し、その後の FeNi 磁石創製に用いた。この条件でリーチングした後の組成は Al_{10.4}Fe_{47.0}Ni_{42.6}であった。Ni より Fe が多いのは、Al₉FeNi 母合金作製時のハンドリングが良くなかったためであるが、この程度のずれは本研究においては問題無い。表面積は 91 m² g⁻¹ と見積もられ、ナノ粒子レベルの値が得られた。また、N₂ ガス吸脱着等温線においては、吸着曲線と脱着曲線の間にヒステリシスが観測された。これはポーラス組織の形成を示唆している。実際、SEM 観察では 10 nm 程度の粒とポアからなる組織が観察された。

表 2. Al₉FeNi のリーチング条件の検討結果。

リーチング条件	結果	最適条件
Ar バブリング	有り 金属相が得られる	有り
攪拌	有り 残存 Al が少ないが酸化が顕著 無し 残存 Al が多いが酸化し難い	無し
温度	高い Fe が溶出・酸化が顕著 低い 残存 Al が多い	70 °C
時間	長い 酸化が顕著 短い 残存 Al が多い	2 h
NaOH 濃度	あまり関係ない	20 wt%
KOH の使用	NaOH と変わらない	
粉末粒径	あまり関係ない	20–125 μm

このリーチング FeNi 試料を水素還元熱処理したところ、XRD における酸化物のピーク強度が低減、fcc-FeNi のピークがシャープになり強度が増大した。しかしながら、L1₀相の形成を示す超格子ピークは観測できなかった。超格子ピークの強度は構成元素の原子番号の差の二乗に比例するため、FeNi の場合は L1₀相が十分に形成していても実験室レベルの XRD で超格子ピークを観測することは難しい。300 °C で熱処理した試料で 138 emu g⁻¹ という最大の M_s が得られた。これはバルク値(154 emu g⁻¹)より 10%程度小さく、デンソーを中心とするグループによる高特性 L1₀-FeNi 粉末の報告値(139 emu g⁻¹)[5]と同程度であった。バルク値より小さい M_s は 10%程度の残存 Al によるものと考えられる。一方、H_c は水素還元温度が高くなるほど増大したが、150 Oe 未満であった。400 °C で還元熱処理しても、SEM 像で観察される粒径は 10 nm 程度で、XRD ピークから Scherrer の式により見積もった粒径も 5 nm 程度であった。ナノ粒子では規則-不規則転移温度が下がることが示されており[6]、元々転移温度が 320 °C と低い L1₀-FeNi のナノポーラス体では還元熱処理温度が実際の転移温度を超えていた可能性がある。また、一般に粒径が小さいほど H_c は増大するが、小さくなりすぎて交換結合長と同程度になると H_c は逆に減少に転じる。本試料では交換結合長と粒径が同程度であるため、もし L1₀相が形成していても高い H_c は発現しない可能性がある。

[5] S. Goto, *et al.*, *Sci. Rep.* **7** (2017) 13216.

[6] K. Sato, *Nature Mater.* **8** (2009) 924.

(2) Al₅Fe₂ のリーチング条件は、Leoni の博士論文[7]に詳細にまとめられており、残存 Al やポーラス組織の状態などを考慮し、20 wt% NaOH、70 °C、2 h という条件を採用した。2.8 at% という残存 Al 量、N₂ 吸脱着曲線にヒステリシスが生じるポーラス構造、23 m² g⁻¹ という表面積、博士論文掲載の SEM 像とよく似た SEM 像が得られ、博士論文をよく再現したポーラス Fe が得られた。

このリーチング Fe 試料をアンモニア窒化に用いた。まず、水素還元熱処理無しでアンモニア窒化熱処理を行った場合、酸化物が多量に形成してしまったことが XRD により示唆された。水素還元熱処理後にアンモニア窒化を行った場合、水素還元温度、窒化温度、窒化時間に応じて様々な相が得られた。窒化温度が低いと十分に窒化せず、未反応の bcc-Fe が残存し、適切な温度で Fe₁₆N₂ 相が得られた。窒化温度が高過ぎると窒化が進行し過ぎて Fe₄N、Fe₃N、Fe₂N が形成した。窒化時間も同様であり、短いと窒化が不十分で、長いと窒化され過ぎた。つまり適切な「窒化強度」と言うような条件領域が存在した。水素還元温度が低いと、還元後の粒径が小さく化学的に高活性なためよりマイルドな窒化強度(低温・短時間)が適切で、還元温度が高いとよりシビアな窒化強度が適切であった。以上の窒化条件の検討結果を大雑把に表 3 にまとめた。検討の結果、表 4 の条件において Fe₁₆N₂ 単相に近い試料が得られた。

[7] T.M. Leoni, PhD Thesis, The University of New South Wales, Sydney, Australia, (2010).

表 3. Fe₁₆N₂ 作製のための窒化条件の検討結果。

処理条件	結果
水素還元 高い	組織が大きくなり H _c 減少、より高温・長時間の窒化条件が必要
温度 低い	組織が小さくなり H _c 増大、より低温・短時間で窒化する
アンモニア 高い	窒化されすぎて Fe ₄ N、Fe ₃ N、Fe ₂ N が形成する
窒化温度 低い	窒化に時間がかかる

表 4. Fe₁₆N₂ 作製のための最適窒化条件および磁気特性。

水素還元温度	アンモニア窒化条件	M _s [emu g ⁻¹]	H _c [kOe]
300 °C	150 °C・1h	190	1.46
	125 °C・5h	186	1.52
500 °C	150 °C・5h	170	1.11
	125 °C・24h	178	1.17

Fe₁₆N₂ には、N 原子がランダムに配置した α' 相と規則的に配列した α'' 相が存在する。表 4 の 4 試料では α'' 相でのみ得られる 103 ピークが XRD で観測された。試料の少なさなどにより、正確な値は見積もれないが、最強ピークである 202 ピークと 103 ピークの強度比から大雑把に算出したところ、α'' 相の存在比率は 43%程度であると示唆された。磁気特性について、Fe₁₆N₂ は Fe より M_s が大きいことがアドバンテージであるが、表 4 の試料の M_s は最大で 190 emu g⁻¹ であり、バルク Fe の値(218 emu g⁻¹)より小さかった。原因は定かではないが、XRD により酸化物の残存や過窒化相の存在が確認されており、残存 Al と合わせて、これらが M_s を低下させている可能性がある。一方、H_c は最大で 1.52 kOe という比較的大きな値が得られた。これは Fe₁₆N₂

の大きな磁気異方性に起因すると考えられる。水素還元温度による H_c の違いは、粒径の違いに起因すると考えられる。FeNi 試料と違い、こちらの試料の粒径は数十 nm あるため、粒径が小さい方が H_c が高くなったと考えられる。

(3) 磁気異方性が大きな合金では、磁場中熱処理により規則化が促進したり、結晶の配向により磁石特性が向上したりする。また、磁石特性は材料組織に依存するため、磁場中でリーチングすれば配向組織が得られて磁石特性が向上する可能性がある。そこで、磁場中リーチングおよび磁場中加熱を行った。磁場中リーチングは、装置のレイアウト上、加熱が困難なため室温で行った。Al₉FeNi を 14.5 kOe の磁場下で、20 wt% NaOH 溶液を用いて 3 h リーチングした。その結果、Al の残留は 13 at% となった。しかしながら、無磁場リーチングの場合と比較して、XRD や SEM 像に何の変化も見られなかった。この試料と、(1) の無磁場下での最適条件でリーチングした試料について、1.2 kOe の磁場下で 300 °C、5 h の水素還元熱処理を行った。しかしながら、特に磁場中熱処理による変化は見られず、(1) で得られた特性は向上しなかった。磁場中リーチングした試料を無磁場下で熱処理しても特に変化は無かった。Al₅Fe₂ についても同じ条件でリーチングしたが、相や組織に何の変化も見られなかった。残存 Al は 3.0 at% であった。アンモニア窒化熱処理を磁場中で行うのは装置の配置上困難であるため、磁場中リーチング試料を無磁場下で窒化した。(2) で最も H_c が高かった、300 °C 水素還元、125 °C・5 h 窒化という条件で行った。しかしながら、磁気特性に有意な変化は認められなかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

① [Takayuki Kojima](#), Satoshi Kameoka, Masaki Mizuguchi, Koki Takanashi, An-Pang Tsai, “FeNi and Fe₁₆N₂ Magnets Prepared Using Leaching”, Materials Transactions, Vol. 60 (2019) pp. 1066-1071. (査読有) DOI:10.2320/matertrans.M2019019

[学会発表] (計 2 件)

① [小嶋隆幸](#), [亀岡聡](#), [水口将輝](#), [高梨弘毅](#), [蔡安邦](#), “触媒調製技術の応用による FeNi および Fe₁₆N₂ 磁石材料創製の試み”, 日本金属学会春期講演大会 (第 164 回), (2019).

② [小嶋隆幸](#), [亀岡聡](#), [水口将輝](#), [高梨弘毅](#), [蔡安邦](#), “触媒調製技術の応用による L1₀ 型 FeNi 規則合金磁石創製の試み”, 第 18 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, (2019).

[その他]

ホームページ等

<https://takayukikojimaresearch.web.fc2.com>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。